

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 13 septembre 2000 (13.09.00)	
Demande internationale no PCT/FR00/00167	Référence du dossier du déposant ou du mandataire 165K PCT 409
Date du dépôt international (jour/mois/année) 25 janvier 2000 (25.01.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 26 janvier 1999 (26.01.99)
Déposant FALASCHI, Jean-Pierre etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

10 août 2000 (10.08.00)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Henrik Nyberg

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

TRAITE D'COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 165K PCT 409	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 00167	Date du dépôt international (jour/mois/année) 25/01/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 26/01/1999
Déposant LAFARGE ALUMINATES et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- ☒ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

1

☐ Aucune des figures n'est à publier.

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C04B 7/32, 35/66, 28/06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/44684
		(43) Date de publication internationale: 3 août 2000 (03.08.00)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00167

(22) Date de dépôt international: 25 janvier 2000 (25.01.00)

(30) Données relatives à la priorité:
99/00842 26 janvier 1999 (26.01.99) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): LAFARGE ALUMINATES [FR/FR]; 28, rue Emile Meunier, F-75782 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): FALASCHI, Jean-Pierre [FR/FR]; Rue Saint Pierre, F-07400 Le Teil (FR). FRYDA, Hervé [FR/FR]; 85, rue des Charmettes, F-69100 Villeurbanne (FR). LETOURNEUX, Jean-Pierre [FR/FR]; 7, rue de Serbier, F-38090 Villefontaine (FR). PARR, Christopher [GB/FR]; 131, avenue du Maréchal Foch, F-78400 Chatou (FR). TOUZO, Bruno [FR/FR]; 36, boulevard Edgar Kofler, F-38500 Voiron (FR). VIALLE, Michel [FR/FR]; Le Mas de l'Eglise, Montcrachier, F-38300 Crachier (FR).

(74) Mandataire: MICHELET, Alain; Cabinet Harlé & Phélip, 7, rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).

(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: CLINKER HYDRAULIC BINDER, USE AND METHOD FOR MAKING SAME

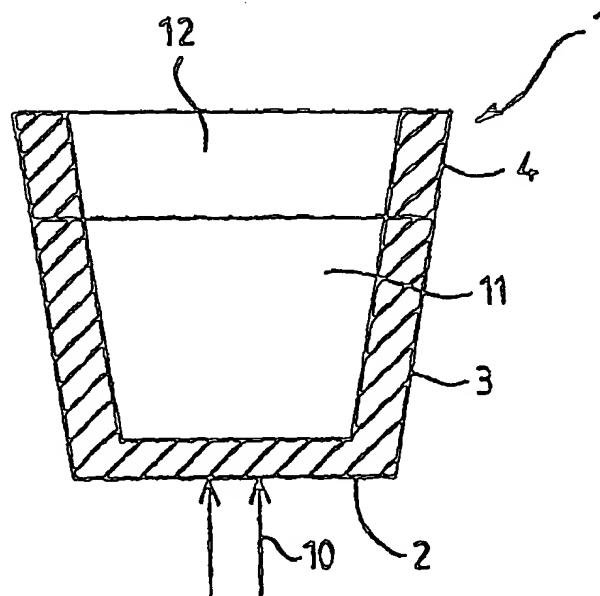
(54) Titre: LIANT HYDRAULIQUE DU TYPE CLINKER, UTILISATION ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL LIANT

(57) Abstract

The invention concerns a clinker-type hydraulic binder obtained by burning comprising a magnesia spinel mineralogical phase and at least a calcium aluminate mineralogical phase, with a lime content less than 15 % of the binder by dry weight. The magnesia spinel represents between 68 % and 81 % by dry weight of the binder and preferably the calcium aluminates consist essentially of CA and CA₂, with C = CaO and A = Al₂O₃. The invention also concerns the use of such a binder for making a refractory concrete and a method for making such a binder. The invention is useful for making steel ladles (1), preferably for their wear lining.

(57) Abrégé

La présente invention concerne un liant hydraulique du type clinker obtenu par cuisson comprenant une phase minéralogique de spinelle magnésien et au moins une phase minéralogique d'aluminate de calcium, avec une teneur en chaux inférieure à 15 % en poids sec du liant. Le spinelle magnésien représente entre 68 % et 81 % en poids sec du liant et les aluminates de calcium sont de préférence constitués essentiellement de CA et de CA₂, avec C = CaO et A = Al₂O₃. L'invention concerne également l'utilisation d'un tel liant pour la fabrication d'un béton réfractaire et un procédé de fabrication d'un tel liant. Application à la fabrication de poches acier (1), préférentiellement pour leurs couches d'usure.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

LIANT HYDRAULIQUE DU TYPE CLINKER, UTILISATION ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL LIANT

La présente invention est relative à un liant hydraulique du
5 type clinker obtenu par cuisson comprenant une phase
minéralogique de spinelle magnésien et au moins une phase
minéralogique d'aluminate de calcium, avec une teneur en chaux
inférieure à 15 % en poids sec du liant. Elle concerne également
une utilisation et un procédé de fabrication d'un tel liant.

10 La métallurgie de l'acier en poche a évolué ces dernières
années jusqu'à devenir un point clé du processus de production de
l'acier. Une poche est un véritable réacteur chimique avec des
températures internes pouvant atteindre 1700°C et pouvant
contenir jusqu'à 300 tonnes de matière en fusion. Les bétons
15 réfractaires (façonnés puis, de plus en plus, monolithiques) utilisés
traditionnellement dans les poches acier ne sont plus satisfaisants
et leurs performances dans ce domaine doivent être améliorées.

Notamment, les poches acier contiennent des couches
d'usure, en contact avec l'acier et le laitier, et particulièrement
20 exposées à l'infiltration de laitiers et à de la corrosion. Ces
couches d'usure devraient être à même de résister au mieux à de
telles agressions.

On s'intéresse notamment et plus spécifiquement à des
bétons monolithiques à basse teneur en chaux (inférieure à 2,5 %
25 en poids sec du béton) dits bétons LCC (Low Cement Concrete), et
à très basse teneur en chaux (inférieure à 1 % en poids sec du
béton) dits bétons ULCC (Ultra Low Cement Concrete). La faible
teneur en chaux de ces bétons est favorable à l'obtention d'une
haute réfractarité, requise pour des applications à des poches
30 acier.

La demanderesse a exposé dans la publication UNITECR'97,
vol. III, pp. 1347-1354 (1997) de N. Bunt, C. Revais et M. Vialle,

intitulée " Additives in calcium aluminate cement containing castables ", une étude de bétons réfractaires monolithiques coulables à base de mélange de ciment alumineux et de spinelle magnésien, et notamment à faible teneur en chaux. Le spinelle magnésien et les aluminates de calcium contenus dans le ciment alumineux y ont respectivement des fonctions de constituant réfractaire et de constituant hydraulique.

Les bétons décrits dans cette publication posent des difficultés pour obtenir une rhéologie satisfaisante et une mise en œuvre aisée.

Il a été proposé d'autres solutions pour réaliser des bétons réfractaires au moyen d'un clinker à base de spinelle magnésien et d'aluminates de calcium.

Ainsi, le brevet FR-1.575.633 divulgue un ciment réfractaire alumineux obtenu à partir d'un mélange de 30 à 50 % de dolomie et de 50 à 70 % d'alumine calcinée, par cuisson jusqu'à clinkérisation ou fusion.

Le document FR-2.043.678 est une demande de certificat d'addition rattaché au brevet FR-1.575.633, qui décrit un ciment réfractaire alumineux à base de spinelle magnésien et d'aluminates de calcium, obtenu à partir d'un mélange de dolomie et de bauxite calcinée ou d'alumine calcinée, de chaux et de magnésie, par cuisson jusqu'à la clinkérisation ou la fusion.

La demande de brevet japonais JP-8-198649 est, quant à elle, relative à une composition de ciment ou béton réfractaire à base d'un matériau d'aluminate de calcium préparé à partir de chaux, d'alumine et de magnésie, par fusion et/ou calcination.

Les compositions des trois derniers documents mentionnés ci-dessus présentent l'inconvénient de ne pas être suffisamment bien adaptées à des applications réfractaires pour poches acier, notamment pour la réalisation de bétons LCC ou ULCC aptes à

résister à l'infiltration de laitiers dans les poches acier et à la corrosion en résultant.

L'invention concerne un liant hydraulique du type clinker obtenu par cuisson particulièrement adapté à la fabrication de poches acier, et ayant notamment par rapport aux liants connus, une très bonne résistance à l'infiltration de laitiers et à la corrosion.

Le liant de l'invention permet la réalisation de bétons monolithiques réfractaires LCC ou ULCC à base de spinelle magnésien, autorisant une mise en œuvre avec une réactivité (temps de prise) et une rhéologie (fluidité, coulage) très satisfaisantes.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'un tel liant pour la fabrication d'un béton réfractaire.

Elle a également pour objet un procédé de fabrication d'un tel liant, permettant une mise en œuvre aisée à partir de matières premières couramment disponibles et, avantageusement, à une température de cuisson basse (inférieure à 1800°C).

D'autres avantages que permet d'obtenir le liant de l'invention, outre la réfractarité et la résistance à l'imprégnation par des laitiers et à la corrosion, sont les suivants :

- suppression de la phase $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (notée C_{12}A_7), excepté éventuellement dans un clinker fortement sous-cuit et seulement de manière transitoire, cette phase pouvant entraîner des difficultés de raidissement de formulations de béton ;

- microstructure du liant favorable à son broyage pour atteindre des finesses granulaires élevées, améliorant la résistance à la corrosion, et

- teneur très basse en magnésie libre résiduelle, c'est-à-dire non combinée en spinelle magnésien, permettant d'éviter la génération de fissures dues à l'hydratation de la magnésie libre en

brucite pendant l'étape de mise en service du béton réfractaire obtenu à partir du liant.

L'invention a ainsi pour objet un liant hydraulique du type clinker obtenu par cuisson comprenant :

- 5 - une phase minéralogique de spinelle magnésien et
- au moins une phase minéralogique d'aluminate de calcium, avec une teneur en chaux inférieure à 15 % en poids sec du liant.

Selon l'invention, le spinelle magnésien représente entre 68 % et 81 % en poids sec du liant.

- 10 De manière surprenante, ces proportions élevées du spinelle magnésien permettent d'obtenir les avantages précités, en particulier de bonnes propriétés de résistance à la corrosion.

Par contraste, les liants connus du type clinker comprenant du spinelle magnésien et des aluminates de calcium et avec une
15 teneur en chaux inférieure à 15 % ont des teneurs en spinelle magnésien sensiblement inférieures. En particulier, les documents FR-1.575.633 et FR-2.043.678 mentionnent des proportions comprises entre 25 et 45 % de spinelle magnésien.

Le document JP-8-198649 concerne pour sa part un liant avec
20 une teneur en chaux comprise entre 15 % et 30 %, donc inapproprié à la fabrication de bétons LCC ou ULCC.

Par " liant du type clinker ", on inclut non seulement le clinker lui-même, donc le produit avant broyage, mais aussi le clinker broyé.

- 25 Ce clinker peut être obtenu, soit à haute température (supérieure à 1800°C) par fusion, par exemple au four électrique, soit, avantageusement, par calcination (frittage) à basse température (inférieure à 1800°C).

Préférentiellement, le liant est utilisé pour la fabrication d'un
30 béton dont il fournit les particules fines de spinelle magnésien. La formulation du béton est alors avantageusement complétée par des

alumine réactives fines et par du spinelle magnésien gros, ainsi que par d'autres granulats.

La proportion élevée de spinelle magnésien dans le liant permet de fournir la totalité du spinelle fin du béton, en évitant les problèmes posés par un mélange direct de ciment alumineux et de spinelle magnésien, comme dans le document UNITECR'97 cité plus haut. De plus, le béton ainsi constitué peut avoir une basse ou une très basse teneur en chaux.

De manière préférée, les aluminates de calcium sont sous forme cristallisée.

Plus précisément, il est avantageux que les aluminates de calcium soient essentiellement constitués de CA et de CA₂, avec C = CaO et A = Al₂O₃.

Une telle composition du liant, avec un assemblage MA-CA-CA₂ (avec M = MgO), a pour conséquence surprenante et avantageuse d'éviter la présence de C₁₂A₇, cette phase pouvant conduire à un ciment raidissant.

Avantageusement, les aluminates de calcium CA et CA₂ représentent entre 19 % et 32 % en poids sec du liant. Plus spécifiquement, il est particulièrement intéressant que le liant comprenne, en poids sec du liant :

- 71 ± 2 % de MA (spinelle magnésien),
- 18 ± 2 % de CA et
- 11 ± 2 % de CA₂.

Cette composition est en équilibre thermodynamique dans le système CaO-MgO-Al₂O₃, de telle sorte que C₁₂A₇ ne peut pas être présent dans cet assemblage, excepté éventuellement dans un clinker fortement sous-cuit et de manière transitoire.

Dans une variante de réalisation, les aluminates de calcium sont sous forme amorphe, en particulier sous forme vitrifiée.

Préférentiellement, le liant est quasiment exempt de MgO libre résiduelle, au moins tel qu'on peut l'observer sur un spectre de diffraction X du liant.

En pratique, la technique de diffraction X permet de s'assurer
5 que la magnésie libre est en proportion inférieure à 0,5 % en poids sec du liant.

Ainsi, la magnésie présente dans le cru est presque totalement combinée en spinelle. Pendant l'étape de céramisation d'un béton réfractaire à partir du liant, la déshydratation du liant
10 hydraulique pouvant conduire à une pression de vapeur d'eau élevée à l'intérieur du béton, on évite ainsi des générations de fissures dues à l'hydratation de la magnésie en brucite.

Par rapport à UNITECR'97, le béton obtenu peut de plus disposer d'une microstructure particulièrement avantageuse, car
15 comportant une matrice intergranulaire (entre granulats de taille importante) composée de grains beaucoup plus fins. Cette propriété est due à ce que le spinelle magnésien du liant selon l'invention est aisément broyable et permet de produire des grains très fins. Une conséquence de cette finesse est l'amélioration de la
20 résistance à la corrosion.

De préférence, le liant a la composition chimique suivante, en poids sec du liant :

- chaux CaO : 4 à 12 %,
- magnésie MgO : 19 à 23 %,
- 25 - alumine Al_2O_3 : 69 à 74 %.

Plus spécifiquement, le liant a avantageusement la composition chimique suivante, en poids sec du liant :

- chaux CaO : 8,4 %,
- magnésie MgO : 20,4 %,
- 30 - alumine Al_2O_3 : 71,2 %.

Le liant comprend avantageusement une teneur en SiO_2 inférieure à 0,5 % en poids sec du liant. Cette teneur du cru en silice permet d'obtenir une bonne réfractarité du liant.

De préférence, le liant a une Surface Spécifique Blaine au moins égale à 3000 cm^2/g , et avantageusement supérieure à 4000 cm^2/g .

Cette entité est mesurée selon la norme NF EN 196-6. Le liant comporte cette caractéristique après broyage du clinker, la valeur limite indiquée donnant un niveau préféré de finesse des grains qui peut être obtenue avec le liant de l'invention.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un liant conforme à l'invention pour la fabrication d'un béton réfractaire.

De préférence, le liant est complété par du spinelle magnésien, préférentiellement gros, de telle sorte que le béton contient entre 20 % et 30 % de spinelle magnésien en poids sec du béton.

Cette proportion de spinelle est particulièrement avantageuse car elle permet d'obtenir de bonnes résistances à la fois à la corrosion et à la pénétration de laitiers.

Plus précisément, on réalise avantageusement le béton en mélangeant, en poids sec du béton :

- entre 16 et 27 % du liant,
- entre 2 et 13 % d'alumine fine réactive,
- entre 0 et 19 % de spinelle gros et
- entre 52 et 71 % de granulats d'alumine.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, on mélange :

- 18 % du liant,
- 11 % d'alumine fine réactive,
- 11 % de spinelle gros et
- 60 % de granulats d'alumine.

Ces proportions permettent notamment d'obtenir un béton dense, de compacité théorique comprise entre 0,25 et 0,40, dans la mesure où on utilise des courbes granulométriques pouvant satisfaire le modèle mathématique d'Andréasen. Les compositions
5 données ci-dessus autorisent la proportion de 20 % à 30 % de spinelle magnésien

Dans des variantes de réalisation, l'alumine réactive mélangée au liant est remplacée par d'autres matériaux.

On met avantageusement en œuvre le liant selon l'invention
10 dans la fabrication de poches acier, préférentiellement pour des couches d'usure de telles poches acier.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un liant tel que défini ci-dessus. Selon l'invention, on obtient le liant au moyen d'un frittage par cuisson d'un mélange de matières
15 premières comprenant de la dolomie, de l'alumine et de la magnésie.

Ce mélange, source de CaO , de MgO et de Al_2O_3 , a l'avantage de fournir une très bonne aptitude au frittage, appréciée par la quantité de magnésie non combinée restant après
20 clinkérisation.

Avantageusement, les matières premières vérifient les caractéristiques suivantes, séparément ou en combinaison :

- la dolomie est naturelle : cette dolomie conduit, lors de sa décomposition pendant la clinkérisation, à la formation de produits
25 très réactifs et elle présente également l'avantage d'être économique ;

- l'alumine est métallurgique : cette alumine a l'atout d'être très réactive ;

- la magnésie est réactive, préférentiellement caustique et
30 avantageusement avec une granulométrie à 100 % inférieure à 100 μm , et préférentiellement inférieure à 40 μm : la granulométrie fine de la magnésie est particulièrement intéressante, car elle favorise

une combinaison totale de la magnésie et évite ainsi la présence de magnésie résiduelle.

Dans deux modes de réalisation particulièrement avantageux, on utilise respectivement les assemblages suivants, la dolomie, l'alumine et la magnésie étant désignées par leurs noms commerciaux :

- Dolomie Samin - Alumine Sandy - Magnésie Briquette
- Dolomie Samin - Alumine Pechiney - Magnésie MagChem40

De préférence, avant cuisson, les matières premières sont broyées jusqu'à une granulométrie correspondant à un rejet d'au plus 2 % à un tamis de 65 μ m.

Ce co-broyage des matières premières permet d'accélérer les réactions chimiques en phase solide.

On effectue avantageusement la cuisson à une température comprise entre 1400°C et 1600°C.

Ces températures de cuisson relativement basses sont avantageuses sur le plan industriel et économique.

De manière avantageuse, on évalue le degré d'avancement de la cuisson en mesurant le taux de magnésie libre en poids sec du mélange, par exemple par diffraction X.

Ce taux est en effet représentatif de la clinkérisation en cours.

Une fois le liant du type clinker obtenu, on procède préférentiellement à un broyage de ce clinker. On le met ensuite avantageusement en œuvre dans la fabrication de béton à base de spinelle magnésien.

La présente invention sera illustrée et mieux comprise à l'aide de modes de réalisation et de mise en œuvre particuliers, aucunement limitatifs, en référence aux figures annexées sur lesquelles:

- la figure 1 représente, en section longitudinale, une poche acier fabriquée notamment au moyen du liant selon l'invention;

- la figure 2 montre un agrandissement d'une partie des bords de la poche acier de la figure 1;

- la figure 3 représente les courbes granulométriques comparatives du spinelle d'un liant selon l'invention et de deux spinelles courants;

- la figure 4 est une photo montrant avec un agrandissement 200, la microstructure après céramisation d'un béton réfractaire connu à base d'un mélange direct de ciment alumineux (commercialisé sous la référence "S71") et de spinelle magnésien (comme exposé dans la publication UNITECR'97 citée plus haut);

- la figure 5 est une photo montrant avec un agrandissement 200, la microstructure après céramisation d'un béton réfractaire CMA obtenu à partir d'un liant selon l'invention;

- la figure 6 montre en vue de dessus un creuset utilisé pour des tests de corrosion;

- la figure 7 montre en vue latérale en coupe le creuset de la figure 6;

- la figure 8 représente un profil type de dégradation par du laitier, du creuset des figures 6 et 7;

- la figure 9 est une photographie d'un premier creuset après un essai de corrosion, à 1500°C et 24 h; et

- la figure 10 est une photographie d'un second creuset après un essai de corrosion, à 1500°C et 24 h.

Un liant du type clinker, comprenant du spinelle magnésien représentant entre 68 % et 81 % en poids sec du liant et des aluminates de calcium, est utilisé pour la fabrication d'un béton réfractaire employé dans la réalisation d'une poche acier. Une telle poche acier 1 (figure 1), de forme sensiblement tronconique, comporte un fond 2, une paroi latérale 3 et un cordon 4 surmontant la paroi latérale 3. La poche acier 1 sert au transport du métal en fusion, mais peut aussi être pourvue de moyens de chauffage produisant un chauffage 10 dans le fond 2. Ce chauffage est par

exemple effectué par induction. Dans une variante de réalisation, il est effectué par des électrodes plongeantes.

Les bords 2, 3 et 4 de la poche acier 1 comprennent trois couches successives 5, 6 et 7, de l'intérieur vers l'extérieur de la poche (figure 2), qui sont respectivement une couche d'usure 5, une couche d'isolation 6 et une couche de sécurité 7.

Chacune des trois zones constituées par le fond 2, la paroi latérale 3 et le cordon 4 est formée à partir d'un béton réfractaire distinct, adapté à la zone considérée. La couche d'usure 5 de la paroi latérale 3 et du fond 2 est constituée du béton réalisé à partir du liant défini ci-dessus.

En fonctionnement, on utilise la poche acier 1 en portant à des températures très élevées (pouvant atteindre 1700°C), de l'acier 11 en fusion. L'acier 11 dans la poche acier 1 est contenu dans un espace délimité par le fond 2 et la paroi latérale 3. Il se forme alors au-dessus de l'acier 11, un laitier 12 qui est quant à lui bordé latéralement par le cordon 4.

On détaille ci-dessous des exemples particuliers de réalisation du liant du type clinker.

EXEMPLE 1

On part de (en poids sec du liant) :

- 23,4 % en poids de dolomie Samin,
- 13,18 % de magnésie Nedmag,
- 63,42 % d'alumine Pechiney,

que l'on cuit 5 heures à 1450°C. On détermine la composition du produit final par fluorescence X (tableau I).

TABLEAU I
Composition du clinker obtenu

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Pourcentage	0,1	71,4	0,2	8,6	19,6

L'étude par diffraction X du clinker formé indique que seules les phases désirées sont présentes, à savoir CA, CA₂ et MA (avec C = CaO, A = Al₂O₃ et M = MgO).

L'importance du choix des matières premières est mise en évidence par les essais comparatifs suivants.

On réalise un second clinker selon le même mode opératoire que le précédent, mais avec des matières premières différentes : on change l'alumine par de la gibbsite (alumine hydratée) en utilisant les proportions suivantes :

- 17,2 % en poids de dolomie Samin,
- 10,1 % de magnésie Nedmag
- 72,7 % de gibbsite,

et on cuit le mélange 5 heures entre 1400 et 1600°C.

On mesure, pour les deux clinkers, le taux de combinaison des phases par le rapport des surfaces des pics de diffraction X de MgO et de spinelle MA.

Les résultats sont exposés dans le tableau II.

TABLEAU II

Comparaison des rapports MgO/MA
(rapport des surfaces de pics en diffraction X)

Matières premières	MgO/MA
Dolomie/Alumine/Magnésie	0,06
Dolomie/Gibbsite/Magnésie	0,35

On constate ainsi que le taux de combinaison de la magnésie avec l'alumine pour former le spinelle dépend des matières premières utilisées. Le choix de celles-ci est donc bien fondamental.

Le spinelle obtenu dans le liant de l'exemple 1 avec le mélange dolomie/alumine/magnésie bénéficie d'une grande finesse

de grains au regard des spinelles disponibles sur le marché. Ceci est illustré par une comparaison des diamètres de particules entre le spinelle du liant ci-dessus et le spinelle commercialisé sous le nom ALCOA AR78 DIN70.

- 5 Cette comparaison est effectuée au moyen d'un appareil de mesure commercialisé sous le nom Malvern Mastersizer (modèle S), faisant appel à la théorie de MIE avec la présentation " 3QHD " dont les spécificités sont : indice de réfraction des particules égal à 1,729, indice d'absorption des particules égal à 0,1 et indice de
- 10 réfraction du liquide porteur égal à 1,33. On trace ainsi (figure 3) trois courbes 23 à 25 donnant respectivement pour des spinelles connus (courbes 23 et 24) et le spinelle du liant ci-dessus (courbe 25), en fonction du diamètre des particules exprimé en μm (axe 21), le pourcentage cumulé du volume total (axe 22). On constate
- 15 ainsi que le spinelle du liant ci-dessus comprend des particules sensiblement plus petites que celles des spinelles connus.

EXEMPLE 2

- On réalise un clinker CMA selon l'invention à partir de 23 % de dolomie, 13,5 % de magnésie et 63,5 % d'alumine que l'on cuit
- 20 5 heures à 1450°C et on obtient un clinker CMA de composition :

- CaO : 8,4 %
- MgO : 20,4 %
- Al_2O_3 : 71,2 %

- Le diagramme de la diffraction par rayons X du clinker cuit
- 25 montre que seules les trois phases attendues CA, CA_2 et MA sont présentes.

On réalise un béton réfractaire à partir de ce clinker en mélangeant les matières premières suivantes (tableau III).

TABLEAU IIIMatières premières pour la fabrication du béton

Matières premières	% massique
Granulats grossiers d'alumine tabulaire ALCOA T60(0-7 mm)	61
Granulats de spinelle Haicheng Houyin Magnesite Products MAS 76 (< 1 mm)	11
Fines d'alumine réactive ALCOA CT 3000 SG	10
Clinker CMA ci-dessus	18
Dispersants (mélange de Polyacrylates - Darvan 7S - et d'acide citrique)	0,1

5 On mélange ces ingrédients avec 4,7 % d'eau par rapport à la formulation de béton.

On mesure les propriétés qui suivent de ce béton réfractaire :

- on observe un fort dégazage du béton, ce qui indique que le
béton se met en place correctement sans emprisonner de bulles
10 d'air, diminuant ainsi la porosité du réfractaire et donc améliorant sa résistance à la corrosion par le laitier ;

- le raidissement du béton a lieu au bout de 40 mn.

On constate, par des tests mécaniques classiques normalisés et des tests de corrosion, que le béton répond à des exigences de
15 bonne tenue pour des applications comme couche d'usure dans des poches acier.

On peut également observer que le béton obtenu a une microstructure présentant une matrice intergranulaire composée de grains très fins, notamment en comparaison d'un béton réfractaire
20 obtenu par mélange direct de ciment alumineux et de spinelle magnésien (figures 4 et 5).

Dans les exemples suivants, on désigne par:

- " liant CMA 72 ", un ciment contenant 72% de MA, 17% de CA et 11% de CA_2 en poids sec du liant (composition nominale), produit selon un processus industriel, et
- " liant CMA 80 ", un ciment contenant 80% de MA, 15% de CA et 5% de CA_2 en poids sec du liant, obtenu de manière expérimentale.

On se réfère également au ciment alumineux connu sous la dénomination commerciale Secar 71, pour des comparaisons.

Les notations suivantes sont employées ci-après:

- Alu Tab : alumine tabulaire,
- Mesh: nombre d'ouvertures par pouce sur un tamis,
- Alu Réact CT 3000 SG: alumine réactive, commercialisée sous le nom de CT 3000 SG par la société ALCOA,
- Alu Réact. P 152 SB: alumine réactive commercialisée sous le nom P 152 SB par la société PECHINEY,
- HMP: fluidifiant constitué d'hexamétaphosphate de sodium,
- Spinelle chinois: spinelle commercialisé par la société Haicheng Houyin,
- S 71: ciment alumineux commercialisé sous le nom Secar 71,
- DARVAN 7 S: fluidifiant.

EXEMPLE 3

On s'intéresse à des bétons à base de liants CMA 72 et CMA 80 dont les compositions sont données dans le tableau IV, et à un béton à base de liant S71 dont la composition est indiquée dans le tableau V.

TABLEAU IV
Composition d'un béton à base de CMA

Référence	Composition du béton	
	Teneur en %	Quantité en gr
Alu Tab ¼ - 8 Mesh	33,0	660
Alu Tab 8 - 14 Mesh	16,0	320
Alu Tab 28 - 48 Mesh	6,0	120
Alu Tab < 48 Mesh	5,0	100
Spinelle 0,5 - 1 mm	7,5	150
Spinelle 0 - 0,5 mm	3,5	70
Alu Réact CT 3000 SG	11,0	220
Liant CMA 72 ou 80	18,0	360
TOTAL	100,0	2000
EAU	5,3	106
Hexamétaphosphate de sodium HMP	0,080	1,60
Acide borique	0,010	0,20

TABLEAU V
Composition d'un béton à base de S71

Référence	Composition du béton	
	Teneur en %	Quantité en gr
Alu Tab ¼ - 8 Mesh	33,0	660
Alu Tab 8 - 14 Mesh	16,0	320
Alu Tab 28 - 48 Mesh	6,0	120
Alu Tab < 48 Mesh	5,0	100
Spinelle 0,5 - 1 mm	9,0	180
Spinelle 0 - 0,5 mm	4,0	80
Spinelle 0 - 0,09 mm	10,0	200
Alu Réact CT 3000 SG	11,0	220
Liant S71	6,0	120
TOTAL	100,0	2000
EAU	5,3	106
Hexamétaphosphate de sodium HMP	0,080	1,60
Acide borique	0,010	0,20

On obtient des propriétés de rhéologie et d'ouvrabilité exposées dans le tableau VI.

TABLEAU VI
Rhéologie et ouvrabilité des bétons

Test	Eau	Test d'écoulement				Temps de mise en place (working time)
		Table vibrante (mm)		Table ASTM (%)		
		0 mn	30 mn	0 mn	15 mn	
Référence	(%)					mn
S71	5,30	240	130	80	30	45
CMA 72	5,30	230	180	65	40	45
CMA 80	5,30	225	210	90	60	35

La table ASTM désigne une table à chocs pour essais normalisés selon la norme ASTM C230.

On constate que les fluidités des bétons, représentées par les mesures d'étalement à différentes échéances, sont similaires ou supérieures dans le cas du CMA 80. De plus, les ouvrabilités représentées par le temps de mise en place (working time) sont identiques, aux incertitudes de mesure près.

A teneur en eau constante, l'adjuvantation du CMA 72 convient au CMA 80. On observe que l'enrichissement en spinelle du CMA 80 s'accompagne d'un gain très significatif en fluidité. A fluidité constante, la teneur en eau peut être diminuée. Cependant, le béton subit alors une baisse de performances mécaniques (voir exemple 5).

Ces résultats montrent que les bétons à base de CMA 72 ou CMA 80 permettent une mise en place environ équivalente à celle procurée par la solution avec Secar 71.

EXEMPLE 4

Sur le béton de l'exemple 3 avec le CMA 72, on pratique des tests de rhéologie et d'ouvrabilité. Les essais qui suivent mettent en jeu deux adjuvantations, notées respectivement adj1 et adj2. et exposées dans le tableau VII. Les résultats obtenus pour la rhéologie et l'ouvrabilité sont donnés dans le tableau VIII.

TABLEAU VII

Adjuvantations pour le béton de l'exemple 3
(avec CMA 72)

Référence	Composition de l'adjuvantation			
	adj1		adj2	
	Teneur En %	Quantité en gr	Teneur en %	Quantité en gr
Eau	5,3	106	5,3	106
Sodium hexamétaphosphate HMP	0,080	1,600	0,080	1,600
Acide borique	0,010	0,200	0,015	0,300

TABLEAU VIII

Rhéologie et ouvrabilité (adj1 et adj2)

Test Référence	Eau (%)	Test d'écoulement				Temps de mise en place (mn)
		Table vibrante (mm)		Table ASTM (%)		
		0 mn	30 mn	0 mn	15 mn	
adj1	5,30	230	180	65	40	45
adj2	5,30	220	185	70	30	50

On constate ainsi que la teneur en HMP assure la défloculation et la fluidité du béton. De plus, l'ajout d'acide borique

n'allonge pas significativement l'ouvrabilité. L'adjuvantation adj1 donne ainsi un bon compromis.

EXEMPLE 5

- 5 Dans cet exemple, on donne les résultats sur les propriétés thermomécaniques des bétons de l'exemple 3 par des tests comparatifs avec le béton ayant une composition de référence (liant S71, qui ne contient pas de spinelle magnésien).

- 10 Les performances mécaniques des bétons à froid et après cuisson sont données dans les tableaux IX et X, dans lesquels F et C désignent respectivement les résistances en flexion et en compression.

TABLEAU IX
Résistances mécaniques à froid
et après étuvage

Test	Eau	Résistances mécaniques (MPa)					
		à froid				après étuvage	
						à 110°C	
Référence	(%)	F6h	C6h	F24h	C24h	F	C
S 71	5,30	-	-	5,3	57,7	12,8	100,7
CMA 72	5,30	1,3	13,8	6,6	64,6	10,9	98,9
CMA 80	5,30	0,6	9,6	4,6	36,9	10,2	83,1

TABLEAU X

Résistances mécaniques après
traitement thermique et rupture à froid

Test Référence	Eau (%)	Résistances mécaniques après traitement thermique et rupture à froid (MPa)					
		F800°C	C800°C	F1100°C	C1100°C	F1500°C	C1500°C
S 71	5,30	9,8	87,3	13,1	77,6	47,3	> 168
CMA 72	5,30	10,2	110,8	17,4	112,2	37,9	> 168
CMA 80	5,30	9,9	105,0	16,4	111,2	32,4	> 168

- 10 On constate qu'après traitement thermique à 800°C, les résistances mécaniques développées par les CMA sont supérieures à celles données par le S71. De plus, la céramisation du béton intervient à plus faible température de cuisson avec les liants CMA qu'avec le ciment S71.

15

EXEMPLE 6

- Dans cet exemple, on s'intéresse à la corrosion de bétons par des laitiers. Pour ce faire, on élabore des creusets 30 (figures 6 et 7) dans des moules, de telle sorte que chaque creuset 30 a une
 20 forme cubique de largeur l, dont une face supérieure 32 est évidée d'une cavité 31 constituant un cylindre de diamètre d et de profondeur p. Les dimensions l, d et p valent par exemple respectivement 100, 50 et 50 mm.

- La quantité de béton nécessaire pour la confection d'un bloc
 25 est de 2,5 kg. Pour chaque test deux moules sont coulés simultanément. On introduit 5 kg de béton dans le bol d'un malaxeur du type Rayneri, puis l'eau de gâchage. Le malaxage est effectué à petite vitesse. Le mélange est alors versé dans les

5 moules de façonnage, puis le noyau d'évidement est mis en place. Une vibration du mélange d'une minute est effectuée afin de supprimer les bulles d'air. Pour la prise, les échantillons sont placés dans une armoire humide pendant 24h à 20°C. Les cubes
10 sont alors démoulés, séchés en étuve à 110°C durant 24h, puis cuits en four à moufle à 1500°C durant 6 heures afin de les céramiser. L'état de surface des parois des cubes n'étant pas parfaitement lisse, un surfacage du fond de l'évidement est réalisé à l'aide d'une carotteuse à fond plat. Cette surface sert de
15 référence pour mesurer l'effet de corrosion.

L'essai de corrosion consiste à placer les creusets 30 contenant du laitier dans un four à température contrôlée pendant 24 heures. Pendant cette période le laitier corrode le béton des creusets 30.

15 Avant le traitement, on mesure précisément la profondeur p de l'évidement de la cavité 31 sur chaque bloc de creuset 30, à l'aide d'un réglelet métallique. La cavité 31 est alors remplie de laitier. Le bloc est introduit dans un four à moufle, dans une gazette en alumine remplie elle-même d'alumine en poudre pour
20 éviter la détérioration du four au cas où il y aurait fissuration du creuset 30. Comme précisé précédemment, un traitement thermique est réalisé, à 1500 ou 1600°C, avec les profils suivants:

- profil 1: montée en température de 100°C/h jusqu'à 1500°C, pallier de 24h00 à 1500°C puis descente libre jusqu'à 20°C,
- 25 ◦ profil 2: montée en température de 100°C/h jusqu'à 1600°C, pallier de 24h00 à 1600°C puis descente libre jusqu'à 20°C.

Après traitement thermique, les creusets 35 obtenus ont une cavité 37 (figure 8). Ils sont tronçonnés en deux parties passant par le centre de la cavité 37. On distingue typiquement deux zones
30 38 et 39 distinctes dans la partie endommagée par l'essai:

- la corrosion, c'est-à-dire la partie du bloc détruite par le laitier (zone 38) et

- l'imprégnation, c'est-à-dire la profondeur de pénétration du laitier dans le béton (zone 39).

La corrosion est calculée par différence de profondeur de la cavité avant et après traitement thermique (cavités 31 et 37).

- 5 L'imprégnation est estimée en mesurant la pénétration du laitier en plusieurs points du creuset 30.

On soumet à ce test des bétons ayant les compositions indiquées dans le tableau XI. Les échantillons sont désignés par des noms en trois parties: la première désigne le liant (S71, CMA
10 72 ou CMA 80), la deuxième, l'alumine (A pour ALCOA: CT 3000 SG, et P pour PECHINEY: P 152 SB), et la troisième, le spinelle (R pour référence, H pour HARBISON et Ch pour chinois).

TABLEAU XI
Compositions des bétons LCC alumine-spinelle utilisées pour des tests

[illegible]

Les épaisseurs de corrosion et d'imprégnation des creusets sont reportées dans le tableau XII. De plus, on peut voir sur des photographies, les creusets après essais de corrosion pour S71-A-R (figure 9) et CMA 72-A-R (figure 10), à 1500°C et 24 h.

5 En plus de ces observations, il faut noter que pour les essais à 1600°C, qui créent des conditions particulièrement sévères, certains creusets ont visiblement perdu leur contenu rapidement (identifiés par une étoile dans le tableau XII). Les épaisseurs endommagées sont donc plus faibles. Cependant, à cette
10 température, tous les creusets ont finalement fissuré et perdu une partie de leur contenu, excepté le creuset CMA 80-A-R. Les fissures sont apparues aux endroits où l'épaisseur de la paroi est la plus faible. A 1500°C/24h, la dégradation des creusets est beaucoup moins importante. Les creusets ne fissurent pas et
15 conservent leur contenu.

TABLEAU XII
Tests de corrosion (24 h) à 1500 ou 1600°C

	1500°C		1600°C		
	Corrosion	Imprégnation	Corrosion	Imprégnation	Observations
S71-A-R	3mm	2mm	5mm	5mm	fissuré*
CMA 72-A-R	3mm	0mm	8mm	10mm	très fissuré
	4mm	1mm	-	-	
CMA 72-A-H	6mm	1mm			
CMA-72-A-Ch	5mm	1mm			
CMA 72-P-R	5mm	1mm	5mm	15mm	très fissuré
CMA 72-P-Ch	5mm	0mm	8mm	5mm	très fissuré
CMA 72-P-H			4mm	8mm	très fissuré
CMA 80-A-R			6mm	2mm	non fissuré
CMA 80-P-Ch			4mm	5mm	fissuré*
CMA 80-P-H			7mm	6mm	fissuré*

* Fissuration rapide → Ecoulement du laitier hors du creuset et peu d'interaction.

A 1500°C, les formulations présentent toutes une faible dégradation, bien que les épaisseurs soient légèrement plus faibles pour la formule CMA 72-A-R contenant le CMA. Le remplacement du spinelle de référence et/ou de l'alumine réactive CT 3000 SG par d'autres produits n'altère pas les propriétés de résistance à la corrosion. A 1600°C, ces observations restent vraies, dans la mesure de ce qui est observable.

Ces résultats montrent la flexibilité de formulation du CMA par rapport aux matières premières. Ces modifications n'engendrent pas de dégradations importantes des propriétés des bétons. De plus un CMA contenant 80% de spinelle présente également des caractéristiques de résistance à la corrosion avantageuses.

REVENDICATIONS

1. Liant hydraulique du type clinker obtenu par cuisson comprenant :

- une phase minéralogique de spinelle magnésien, et
- 5 ◦ au moins une phase minéralogique d'aluminate de calcium, avec une teneur en chaux inférieure à 15 % en poids sec du liant, caractérisé en ce que le spinelle magnésien représente entre 68 % et 81 % en poids sec du liant.

2. Liant selon la revendication 1, caractérisé en ce que les aluminates de calcium sont essentiellement constitués de CA et de CA₂, avec C = CaO et A = Al₂O₃.

3. Liant selon la revendication 2, caractérisé en ce que les aluminates de calcium CA et CA₂ représentent entre 19 % et 32 % en poids sec du liant.

15 4. Liant selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comprend, en poids sec du liant, 71 ± 2 % de spinelle magnésien, 18 ± 2 % de CA et 11 ± 2 % de CA₂.

5. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est quasiment exempt de MgO libre résiduelle, au moins tel qu'on peut l'observer sur un spectre de diffraction X du liant.

6. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'il a la composition chimique suivante, en poids sec du liant :

- 25 - chaux CaO : 4 à 12 %,
- magnésie MgO : 19 à 23 %,
- alumine Al₂O₃ : 69 à 74 %.

7. Liant selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il a la composition chimique suivante, en poids sec du liant :

- 30 - chaux CaO : 8,4 %,
- magnésie MgO : 20,4 %,

- alumine Al_2O_3 : 71,2 %.

8. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend une teneur en SiO_2 inférieure à 0,5 % en poids sec du liant.

5 9. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il a une Surface Spécifique Blaine au moins égale à $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

10. Utilisation d'un liant conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour la fabrication d'un béton réfractaire.

10 11. Utilisation d'un liant selon la revendication 10, caractérisée en ce que le liant est complété par du spinelle magnésien, préférentiellement gros, de telle sorte que le béton contient entre 20 % et 30 % de spinelle magnésien en poids sec du béton.

15 12. Utilisation d'un liant selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'on réalise le béton en mélangeant, en poids sec du béton :

- entre 16 et 27 % du liant,
- entre 2 et 13 % d'alumine fine réactive,
- 20 - entre 0 et 19 % de spinelle gros et
- entre 52 et 71 % de granulats d'alumine,

et préférentiellement :

- 18 % du liant,
- 11 % d'alumine fine réactive,
- 25 - 11 % de spinelle gros et
- 60 % de granulats d'alumine.

13. Utilisation d'un liant selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce qu'on le met en œuvre dans la fabrication de poches acier (1), préférentiellement pour des
30 couches d'usure (5) de telles poches acier (1).

14. Procédé de fabrication d'un liant conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on

obtient le liant au moyen d'un frittage par cuisson d'un mélange de matières premières comprenant de la dolomie, de l'alumine et de la magnésie.

15 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la dolomie est naturelle.

16. Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que l'alumine est métallurgique.

10 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que la magnésie est réactive, préférentiellement caustique et avantageusement avec une granulométrie à 100 % inférieure à 100 μm , et préférentiellement inférieure à 40 μm .

15 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé en ce qu'avant cuisson, les matières premières sont broyées jusqu'à une granulométrie correspondant à un rejet d'au plus 2 % à un tamis de 65 μm .

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisé en ce qu'on effectue la cuisson à une température comprise entre 1400°C et 1600°C.

20 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 19, caractérisé en ce qu'on évalue le degré d'avancement de la cuisson en mesurant le taux de magnésie libre en poids sec du mélange.

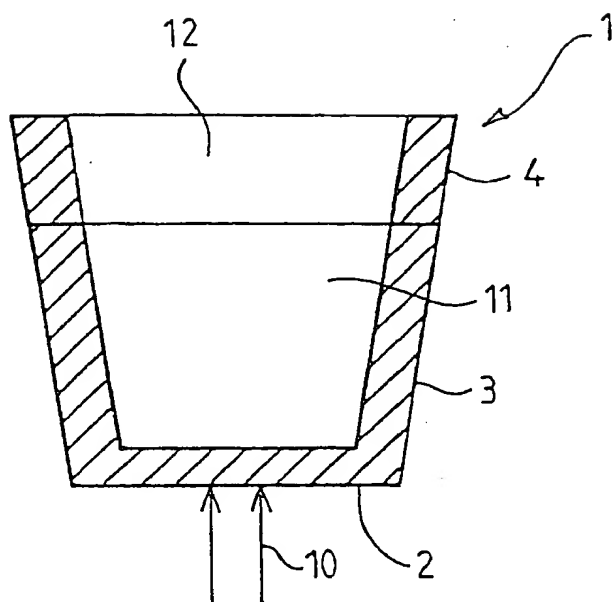


FIG. 1

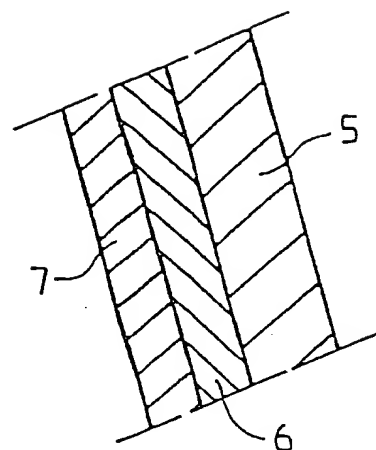


FIG. 2

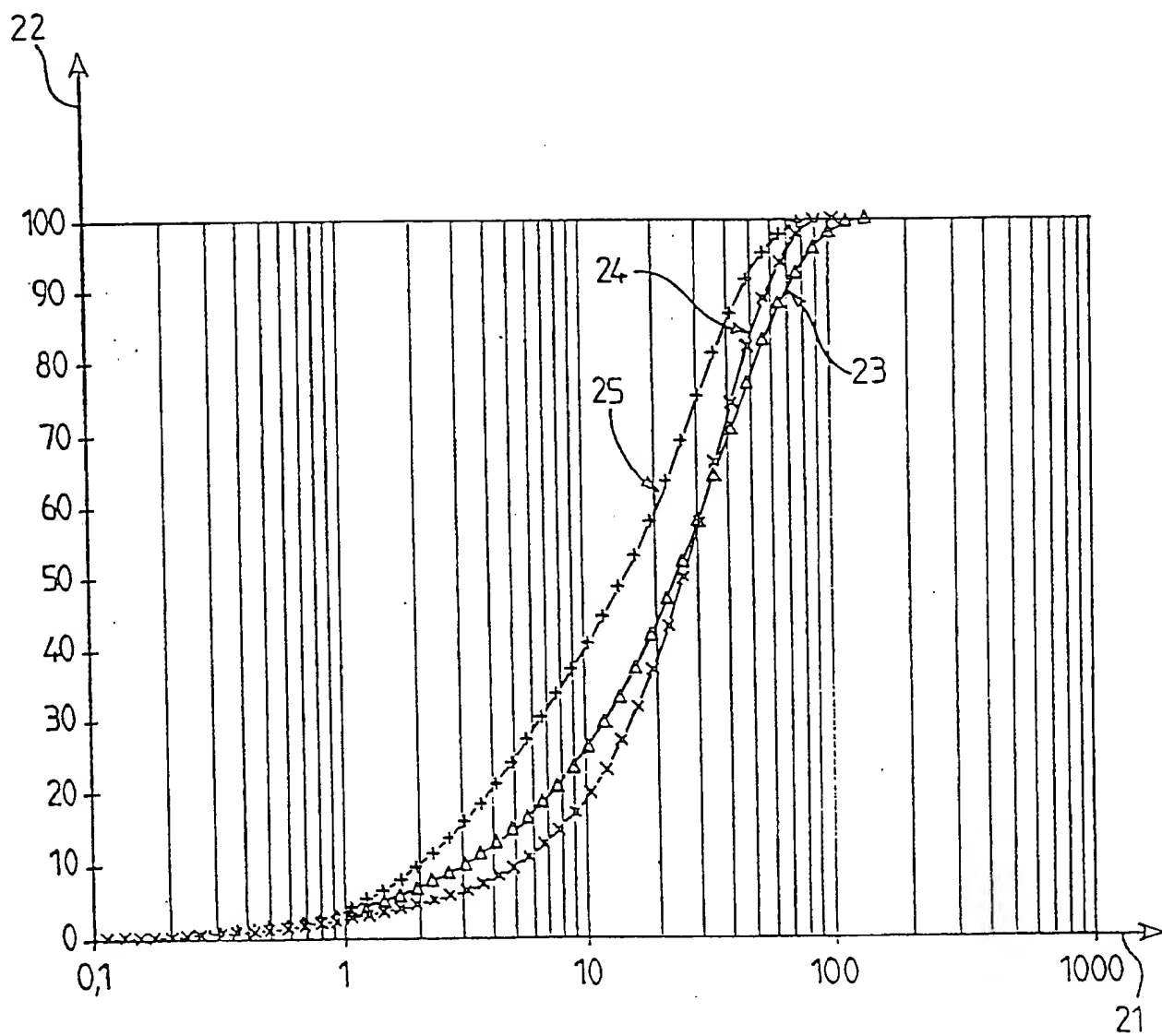


FIG. 3

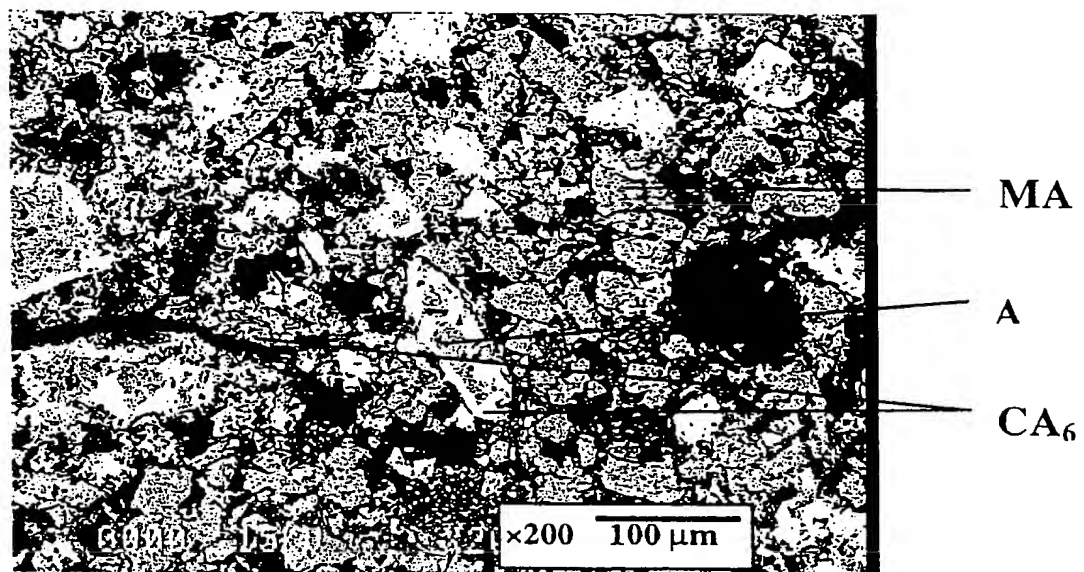


FIG. 4

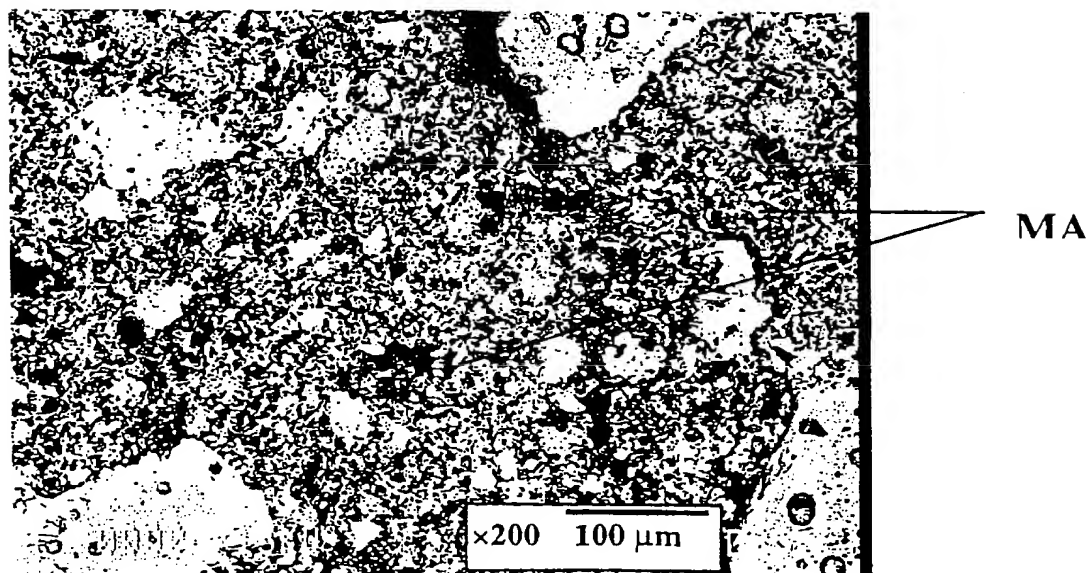


FIG. 5

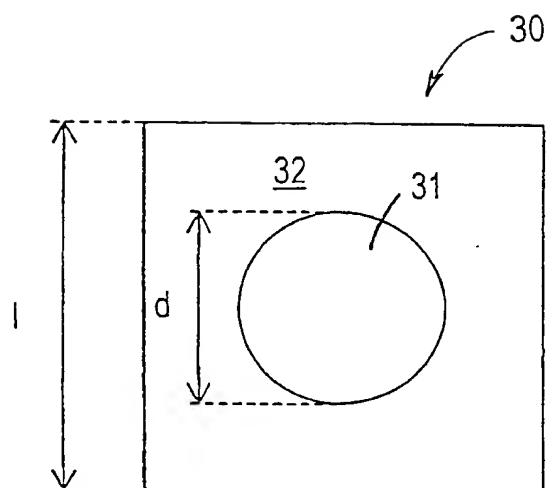


FIG. 6

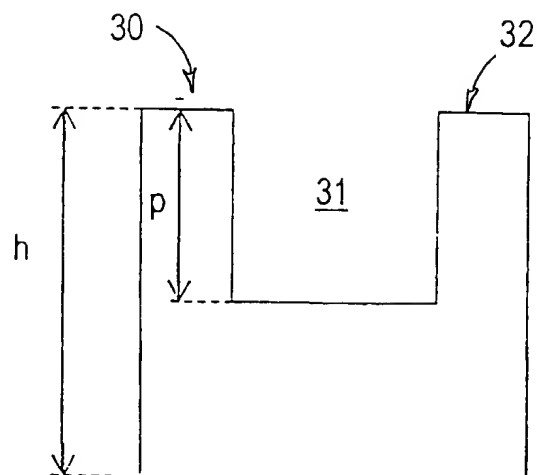


FIG. 7

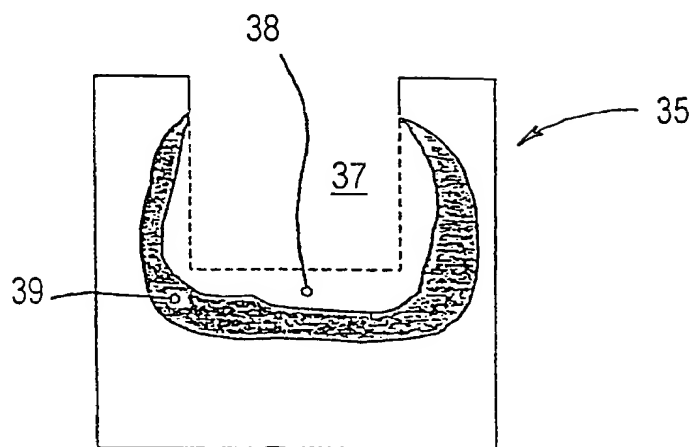


FIG. 8

5/5

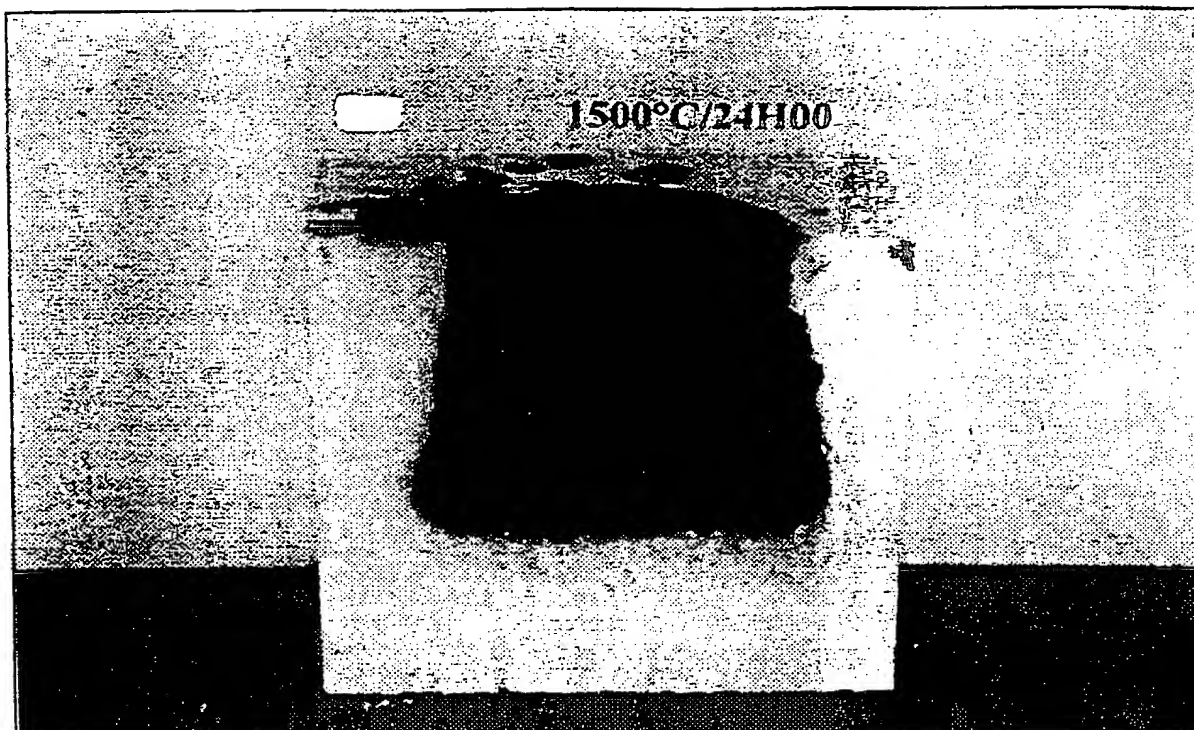


FIG. 9

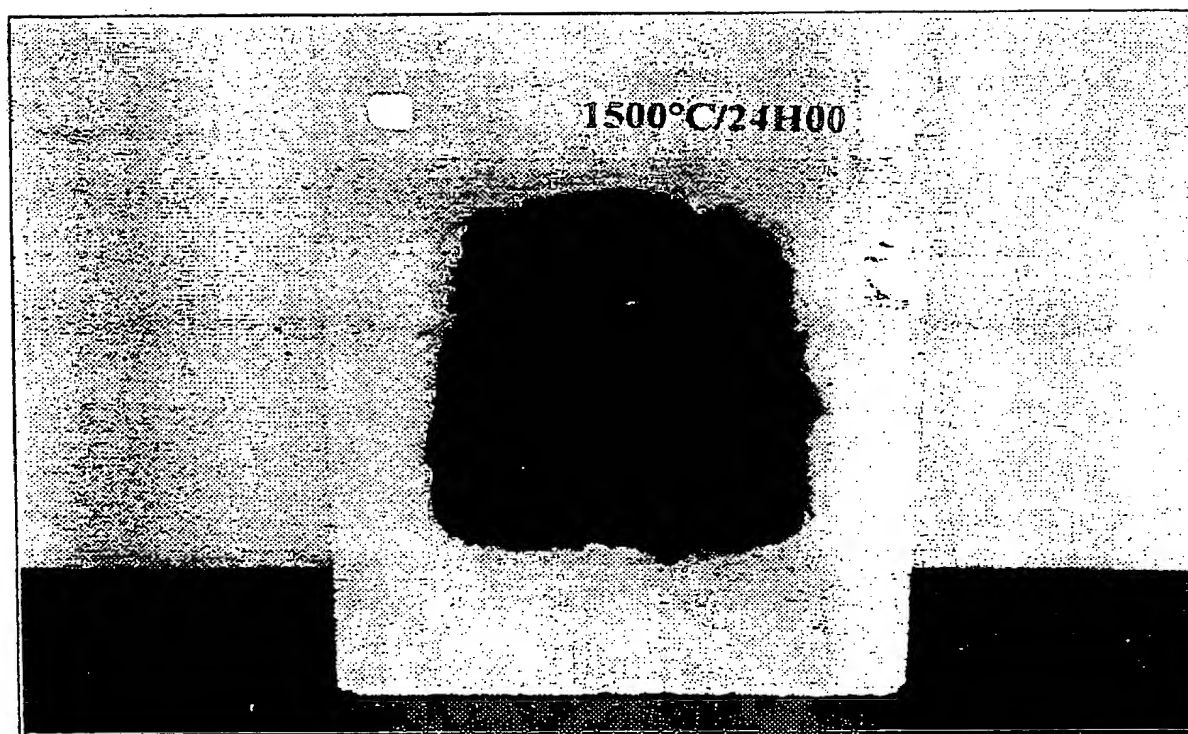


FIG. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C04B7/32 C04B35/66 C04B28/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

COMPDX XPESP EP0-Internal WPI PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198520 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1985-119992 XP002118786 & JP 60 060985 A (KUROSAKI REFRACTORIES CO), 8 April 1985 (1985-04-08) abstract	1,10
X	EP 0 535 233 A (SHINAGAWA REFRACTORIES CO) 7 April 1993 (1993-04-07) page 3, line 3 - line 4; claims -/-	1,10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 April 2000

Date of mailing of the international search report

14/04/2000

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Theodoridou, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00167

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198013 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1980-23035C XP002118925 & JP 55 023004 A (TOWA TAIKAKOGYO KK), 19 February 1980 (1980-02-19) abstract</p>	1,10,13
A	<p>----- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 4, 25 January 1988 (1988-01-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 26264n, F.TAJIMA: "Spinel-based refractory linings" XP000017216 abstract & JP 62 230677 A (NIPPON KOKAN K.K.) 9 October 1987 (1987-10-09)</p>	10,12,13
A	<p>----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 02, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 278550 A (NIPPON STEEL CORP; HARIMA CERAMIC CO LTD), 28 October 1997 (1997-10-28) abstract</p> <p>-----</p>	10,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00167

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 60060985 A	08-04-1985	JP 1789583 C JP 3048156 B	29-09-1993 23-07-1991
EP 0535233 A	07-04-1993	DE 69108029 D DE 69108029 T KR 9508607 B US 5316571 A AT 119511 T AU 660567 B AU 5044993 A AU 645633 B AU 8847591 A CA 2076004 A,C WO 9218440 A JP 2516720 B JP 5117049 A	13-04-1995 31-08-1995 03-08-1995 31-05-1994 15-03-1995 29-06-1995 13-01-1994 20-01-1994 17-11-1992 17-10-1992 29-10-1992 24-07-1996 14-05-1993
JP 55023004 A	19-02-1980	NONE	
JP 62230677 A	09-10-1987	NONE	
JP 09278550 A	28-10-1997	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/00167

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C04B7/32 C04B35/66 C04B28/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

COMPDX XPESP EPO-Internal WPI PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198520 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1985-119992 XP002118786 & JP 60 060985 A (KUROSAKI REFRACTORIES CO), 8 avril 1985 (1985-04-08) abrégé</p>	1,10
X	<p>EP 0 535 233 A (SHINAGAWA REFRACTORIES CO) 7 avril 1993 (1993-04-07) page 3, ligne 3 - ligne 4; revendications</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1,10

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 avril 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/04/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Theodoridou, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 00/00167

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198013 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1980-23035C XP002118925 & JP 55 023004 A (TOWA TAIKAKOGYO KK), 19 février 1980 (1980-02-19) abrégé</p> <p>---</p>	1,10,13
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 4, 25 janvier 1988 (1988-01-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 26264n, F.TAJIMA: "Spinel-based refractory linings" XP000017216 abrégé & JP 62 230677 A (NIPPON KOKAN K.K.) 9 octobre 1987 (1987-10-09)</p> <p>---</p>	10,12,13
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 02, 30 janvier 1998 (1998-01-30) & JP 09 278550 A (NIPPON STEEL CORP; HARIMA CERAMIC CO LTD), 28 octobre 1997 (1997-10-28) abrégé</p> <p>-----</p>	10,12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 00/00167

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 60060985 A	08-04-1985	JP 1789583 C JP 3048156 B	29-09-1993 23-07-1991
EP 0535233 A	07-04-1993	DE 69108029 D DE 69108029 T KR 9508607 B US 5316571 A AT 119511 T AU 660567 B AU 5044993 A AU 645633 B AU 8847591 A CA 2076004 A,C WO 9218440 A JP 2516720 B JP 5117049 A	13-04-1995 31-08-1995 03-08-1995 31-05-1994 15-03-1995 29-06-1995 13-01-1994 20-01-1994 17-11-1992 17-10-1992 29-10-1992 24-07-1996 14-05-1993
JP 55023004 A	19-02-1980	AUCUN	
JP 62230677 A	09-10-1987	AUCUN	
JP 09278550 A	28-10-1997	AUCUN	

Translation
990144

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

RECEIVED
JAN 14 2002
TC 1700

Applicant's or agent's file reference 165K PCT 409	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/00167	International filing date (day/month/year) 25 January 2000 (25.01.00)	Priority date (day/month/year) 26 January 1999 (26.01.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C04B 7/32, 35/66, 28/06		
Applicant LAFARGE ALUMINATES		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.	
<input type="checkbox"/>	This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of _____ sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 10 August 2000 (10.08.00)	Date of completion of this report 31 January 2001 (31.01.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/00167

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-26, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-20, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/5-5/5, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/00167

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following document:

D1: EP 535 233 A1

Document D1, which is cited as the closest prior art, describes a monolithic refractory composition for coating steel ladles. Example 1 in the table on page 8 describes a binder including 70 wt % of magnesium spinel and 12 % of alumina cement. The chemical analysis of the components is described in table 1. It can be calculated on the basis of this disclosure that the binder described in said example 5 includes, *inter alia*, magnesium spinel constituting 70 % by dry weight and calcium aluminate (contained in the cement) containing around 2.1 % of CaO.

The applicant's arguments to the effect that said disclosure of D1 does not fall within the technical field of the claims of the present application are accepted. Furthermore, it is acknowledged that the refractory material of D1 is not a clinker-type hydraulic binder but instead a mixture of a clinker with other components including a single phase (the spinel), as in the prior art described in the first paragraph on page 2 of the present application. Instead, the clinker according to claim 1 of

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/00167

the present application is prepared by means of baking/sintering a mixture of raw materials including dolomite, alumina and magnesia (cf. claim 14). Therefore, claim 1 is novel over D1.


None of the other prior art documents cited in the search report describes or suggests the subject matter of the claims of the present application. Therefore, claims 1, 10 and 14 and dependent claims 2-9, 11-13 and 15-20 are considered to comply with the requirements of PCT Article 33.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 165K PCT 409	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/00167	Date du dépôt international (<i>jour/mois/année</i>) 25/01/2000	Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>) 26/01/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C04B7/32		
Déposant LAFARGE ALUMINATES et al.		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale 		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 10/08/2000	Date d'achèvement du présent rapport 31.01.2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Vathilakis, S N° de téléphone +49 89 2399 8585	



I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17).*) :

Description, pages:

1-26 version initiale

Revendications, N°:

1-20 version initiale

Dessins, feuilles:

1/5-5/5 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/00167

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-20 Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-20 Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-20 Non : Revendications

**2. Citations et explications
voir feuille séparée**

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventiv et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence au document suivant:

D1: EP 535 233 A1

Le document D1, mentionné comme l'état de la technique le plus proche, décrit une composition réfractaire et monolithique pour la revêtement des poches acier. L'exemple 1 dans la table à la page 8 décrit un liant comprenant entre autre 70 % en poids du spinelle magnésien et 12 % ciment d'alumine. L'analyse chimique des constituants sont décrits dans la table 1. A partir de cette divulgation, on peut calculer que le liant décrit par ledit exemple 5 comprend inter alia de spinelle magnésien représentant 70% en poids sec et d'aluminate de calcium (contenu dans le ciment) contenant environ 2,1% CaO.

Les arguments de la demanderesse indiquant que ladite divulgation du D1 ne tombe pas dans le domaine des revendications de la présente demande sont acceptés. De plus, il est également admis que le produit réfractaire du D1 n'est pas un liant hydraulique du type clinker mais une mélange d'un clinker avec d'autres constituants comprenant une seule phase - le spinelle- comme l'art antérieur décrit dans la première paragraphe à page 2 de la présente demande. Au contraire le clinker selon la revendication 1 de la présente demande est obtenu au moyen d'un frittage par cuisson d'un mélange de matières premières comprenant de la dolomie, de l'alumine et de la magnésie (cf. la revendication 14). En conséquent, la revendication 1 est nouvelle vis-à-vis le D1.

Aucunes des autres documents de l'état de la technique dans le rapport de recherche ne décrit ne suggère l'objet des revendications de la présente demande. Il est donc considéré que les revendications 1, 10 et 14 et les revendications dépendantes 2-9, 11-13 et 15-20 répondent aux exigences de l'article 33 PCT.

AOUT 2000

TRAITE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

WO 00/44684
PCT/FR00/00167

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA
COMMUNICATION DE LA DEMANDE
INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire:

MICHELET, Alain
Cabinet Harlé & Phélip
7, rue de Madrid
F-75008 Paris
FRANCE

544

Date d'expédition (jour/mois/année)

03 août 2000 (03.08.00)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

165K PCT 409

AVIS IMPORTANT

Demande internationale no

PCT/FR00/00167

Date du dépôt international (jour/mois/année)

25 janvier 2000 (25.01.00)

Date de priorité (jour/mois/année)

26 janvier 1999 (26.01.99)

Déposant

LAFARGE ALUMINATES etc

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:
AU,JP,KP,KR,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:
AE,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,EA,EE,EP,ES,FI,GB,GD,
GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,
NZ,OA,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW
La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le
03 août 2000 (03.08.00) sous le numéro WO 00/44684

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

J. Zahra

no de téléphone (41-22) 338.83.38